

Лабораторная работа

рН-метрическое определение степени и константы диссоциации слабой кислоты

Цель работы:

Электрохимическое изучение кислотно-основных свойств, степени диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов.

Теоретические положения

Электролитами называются вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток. Электролиты при растворении в воде диссоциируют, то есть распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Диссоциация – обратимый процесс, так как одновременно идет распад молекул на ионы и процесс соединения ионов в молекулы.

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется степенью и константой диссоциации.

Степенью диссоциации α электролита называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул электролита в растворе (N):

$$\alpha = (n / N) \cdot 100 \%$$

В зависимости от степени диссоциации все электролиты подразделяются на три группы: сильные, слабые и средней силы.

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. *Константа диссоциации* – отношение произведения равновесных концентраций ионов электролита и равновесной концентрации недиссоциированных молекул его. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



константа которого (константа диссоциации) связана с концентрациями соответствующих частиц соотношением:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа диссоциации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы: чем эта величина выше, тем больше ионов в растворе. Она не зависит от концентрации электролита, а зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры.

Константа и степень диссоциации связаны соотношением, называемым законом разведения Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot c_M}{1 - \alpha},$$

где c_M – молярная концентрация электролита, моль/л.

Для слабых электролитов степень диссоциации значительно меньше единицы. Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K_D = \alpha^2 \cdot c_M,$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_M}}.$$

Для определения кислотно-основных свойств раствора пользуются водородным показателем pH. По определению pH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

$\text{pH} < 7$ указывает на кислую среду, $\text{pH} > 7$ соответствует щелочной среде, $\text{pH} = 7$ – нейтральной среде. При расчете водородного показателя среды водных растворов электролитов следует учитывать, какой это электролит – сильный или слабый.

Экспериментально, определив pH раствора слабого электролита и, следовательно, концентрацию ионов водорода (H^+), можно рассчитать степень его диссоциации: $\alpha = [\text{H}^+] / c_M$.

Измерение водородного показателя среды водного раствора электрохимическим методом. Электрохимический метод определения водородного показателя среды основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов – электрод сравнения – в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от концентрации ионов H^+ в анализируемом растворе. Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется pH-метром, шкала которого градуирована в единицах pH и позволяет проводить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют еще методом pH-метрии.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по значению его константы диссоциации.

Найдите степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе, если константа диссоциации для этой ступени равна $1,1 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Поскольку сероводородная кислота – очень слабая кислота ($\alpha \ll 1$), то для вычисления степени диссоциации воспользуемся упрощенным выражением закона разведения Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_{\text{М}}}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-6}} = 1,05 \cdot 10^{-3}.$$

Степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени равна 0,105 %.

Пример 2. Вычисление pH раствора слабого электролита.

Определите pH 0,17 моль/л ($c_{\text{М}}$) раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), константа диссоциации которой равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Находим степень диссоциации уксусной кислоты, чтобы найти концентрацию ионов водорода в данном растворе:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c_{\text{М}}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,17}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}.$$

Определяем концентрацию ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] = c_{\text{М}} \cdot \alpha = 0,17 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 0,17 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$
$$\text{pH} = -\lg 0,17 \cdot 10^{-2} = 2,77.$$

Оборудование и реактивы

pH-метр-милливольтметр, электрод сравнения, стеклянный электрод, химический стакан на 50 мл, мерная колба на 100 мл, бюретки на 25 мл, конические колбы на 100 мл; раствор уксусной кислоты (0,5 н.), раствор щелочи ($\text{NaOH} \sim 0,1$ н.), индикатор – фенолфталеин, дистиллированная вода, фильтровальная бумага.

Правила работы на рН-метре

1. Перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор их необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и удалить с них избыток воды фильтровальной бумагой.

2. Предварительно измерьте рН раствора в пределах «-1-14», после чего переключите шкалу в положение, соответствующее диапазону измеряемого рН и проведите точное измерение.

3. После измерения тщательно промойте электроды и погрузите их в дистиллированную воду.

Рабочее задание

Каждый студент должен:

1. Приготовить раствор уксусной кислоты заданной концентрации.
2. Измерить рН приготовленного раствора на рН-метре.
3. Рассчитать степень и константу диссоциации слабой кислоты.
4. Сделать вывод о влиянии концентрации уксусной кислоты на степень ее диссоциации.
5. Оформить отчет по работе.

Методика и порядок выполнения работы

Из концентрированного (0,5 н.) раствора CH_3COOH приготовьте в мерной колбе на 100 мл (или 50 мл) раствор меньшей концентрации по заданию преподавателя.

Рассчитанный объем 0,5 н. раствора уксусной кислоты, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации, внесите в мерную колбу из бюретки. Доведите раствор до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте, после чего измерьте рН приготовленного раствора на рН-метре.

Рассчитайте степень диссоциации уксусной кислоты в приготовленном растворе. Вычислите значение константы диссоциации уксусной кислоты и сравните с табличным значением.

Требования к оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы, цель;
- перечисление оборудования и реактивов;

- краткие теоретические сведения по теме «Определение концентрации кислорода, растворенного в воде»
- порядок и ход выполнения лабораторной работы;
- уравнения химических реакций, объяснение полученных результатов;
- выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Что такое электролитическая диссоциация?
3. Что называется степенью электролитической диссоциации?
4. Какие факторы определяют степень диссоциации электролитов?
5. Чем отличаются сильные электролиты от слабых электролитов?
6. Расставьте в порядке возрастания степени диссоциации следующие растворы: 0,1 М водный раствор KOH, 0,1 М спиртовой раствор KOH, 1 М водный раствор KOH, 0,1 М водный раствор NH₃, 0,01 М водный раствор NH₃.
7. Что такое константа диссоциации?
8. Какова взаимосвязь между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита?
9. Что называется водородным показателем?
10. Каково значение pH в нейтральной, кислой, щелочной средах?

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить нормальность раствора азотистой кислоты, в котором $\alpha = 12\%$, $K_d = 4,6 \cdot 10^{-4}$.
2. Степень диссоциации HCN в 0,001 н. растворе равна $8,5 \cdot 10^{-2}$. Вычислить константу диссоциации.
3. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в 0,5 М растворе, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
4. Степень диссоциации уксусной кислоты в 1; 0,1; 0,01 н. растворах соответственно равна 0,42; 1,34; 4,25 %. Вычислив K_d уксусной кислоты для растворов указанных концентраций, докажите, что константа диссоциации не зависит от концентрации раствора.
5. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов OH⁻ в 0,1 н. растворе NH₄OH, если $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
6. В растворе бензойной кислоты HC₇H₅O₂ концентрация ионов водорода $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л), если $K_d = 6,14 \cdot 10^{-5}$.

7. Рассчитайте pH 0,1 М растворов (значения K_d см в таблице):

варианты					
а	б	в	г	д	е
HNO_2	H_2Se	H_2SO_3	CH_3COOH	HF	HCOOH
$4,6 \cdot 10^{-4}$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$